

10/531320 #2
PCT/JP 2004/000559
Rec PCT/PTO 13 APR 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22. 1. 2004

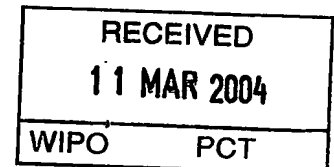
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-013922
[ST. 10/C]: [JP2003-013922]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



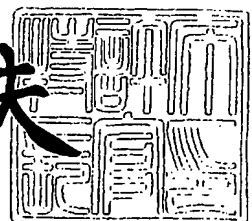
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3013634

【書類名】 特許願
【整理番号】 31-2734
【提出日】 平成15年 1月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/10
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 村松 雄造

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板およびディスプレイ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体上に低屈折率層と少なくとも 1 層のハードコート層を有し、透明支持体と低屈折率層の間にハードコート層が配置された反射防止フィルムにおいて、該ハードコート層に、(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマー、及び (B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー、を重合硬化した生成物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された透明支持体の一方の面に、ハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 3】 偏光膜と 2 枚の保護フィルムを有する偏光板であって、請求項 1 に記載の反射防止フィルムを、該 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方として用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の反射防止フィルムの低屈折率層を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とするディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止フィルム、偏光板およびディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置 (CRT)、プラズマディスプレイ (PDP) エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や液晶表示装置 (LCD) のようなディスプレイ装置においてディスプレイの最表面に配置され、光学干渉の原理を用いて反射率を低減して、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止する機能を有している。

【0003】

反射防止フィルムとしては透明支持体上にハードコート層と低屈折率層を有するものが知られている。また、上記の反射率を低減するためには、この低屈折率層を十分に低屈折率化しなければならないことが分かっている。

例えば、トリアセチルセルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのUV硬化被膜をハードコート層のバインダー主成分とする反射防止フィルムでは、450nmから650nmにおける平均反射率を1.6%以下にするためには、低屈折率層の屈折率を1.40以下にする必要がある。屈折率1.40以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられる。しかしながら、これらのフッ素化合物は凝集力がないため、耐擦傷性の乏しいフィルムしか得られず、ディスプレイの最表面に配置するフィルムには適さない。一方、十分な耐擦傷性を確保するために、これまで知られている耐擦傷性を向上させることができる化合物を使用すると、反射率が大きくなる問題があった。

このように、反射率低下と耐擦傷性向上の両立は以前からの課題であった。

【0004】

上記の課題を解決するために、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させる技術が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は、支持体との屈折率差が大きいためにフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう難点があった。

【0005】

また、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れる防眩性反射防止膜についての発明が開示されているが（例えば、特許文献2参照。）、CVDによる酸化珪素膜が必須であるため、ウェット塗布と比較して生産性に劣る難点があった。

【0006】

一方、最表面用フィルムの耐擦傷性を向上させるために、各機能層間の密着を強くすることも改良手段のひとつであり、例えば、（A）カルボキシル基を有するバインダーポリマー、（B）光重合開始剤、（C）エチレンオキシド付加トリ

メチロールプロパントリアクリレートを含有することにより感光性樹脂組成物の密着性を改良することが開示されているが（例えば、特許文献3参照）、耐擦傷性の点においてはさらなる改良が望まれていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平7-287102号公報

【特許文献2】

特開平7-333404号公報

【特許文献3】

特開平7-56334号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、十分な反射防止性能と防汚性とを有しながら耐擦傷性が向上した反射防止フィルムを提供することである。

また、本発明の別の目的は、十分な反射防止性能と防汚性とを有し、耐擦傷性が向上した反射防止フィルムの製造方法であって、製造効率が極めて高い製造方法を提供することである。

さらには、そのような反射防止フィルムを用いた偏光板及びディスプレイ装置を提供することも本発明の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板及びディスプレイ装置が提供され、上記目的が達成される。

(1) 透明支持体上に低屈折率層と少なくとも1層のハードコート層を有し、透明支持体と低屈折率層の間にハードコート層が配置された反射防止フィルムにおいて、該ハードコート層に、(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した3官能以上の多官能アクリレート系モノマー、及び(B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー、を重合硬化した生成物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

(2) 前記(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマーにおいて、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドのモル数が1～3であることを特徴とする(1)に記載の反射防止フィルム。

(3) 前記(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマーが、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートであることを特徴とする(1)または(2)に記載の反射防止フィルム。

(4) 前記(B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマーが、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとの混合物であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(5) 前記ハードコート層がバインダーと平均粒径 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ のマト粒子を含有し、該バインダーの屈折率が $1.48 \sim 2.00$ であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(6) 前記ハードコート層に、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン、およびケイ素のうちより選ばれる少なくとも1つの酸化物からなる無機フィラーを含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(7) 前記低屈折率層に、シリカまたはフッ化マグネシウムからなる無機フィラーを含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(8) 前記低屈折率層に含まれる無機フィラーの平均粒径が $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(7)に記載の反射防止フィルム。

(9) 前記反射防止フィルムの各層が、塗布後に連続して放射線照射または熱硬化を行うことによって形成された硬化膜からなる層であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(10) ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された透明支持体の一方の面に、ハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも一層をマイ

クログラビアコート法によって塗工することを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止フィルムの製造方法。

(11) 偏光膜と2枚の保護フィルムを有する偏光板であって、(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止フィルムを、該2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方として用いたことを特徴とする偏光板。

(12) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止フィルムの低屈折率層を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とするディスプレイ装置。

【0010】

【発明の実施の形態】

＜反射防止フィルム＞

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルムの基本的な構成を図面を参照しながら説明する。

図1に模式的に示される態様は本発明の反射防止フィルムの一例であり、この場合、反射防止フィルム1は、透明支持体2、平滑ハードコート層3、防眩性ハードコート層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。

防眩性ハードコート層4には、マット粒子6が分散しており、防眩性ハードコート層4のマット粒子6以外の部分の素材の屈折率が1.48～2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層5の屈折率は1.38～1.49の範囲にあることが好ましい。また、本発明において、平滑ハードコート層3は必須ではないがフィルム強度付与のために塗設されることが好ましい。平滑ハードコート層3および防眩性ハードコート層4はそれぞれ1層でもよいし、複数層、例えば2層乃至4層で構成されていてもよい。同様に低屈折率層5も1層で構成されていてもよいし、複数層で構成されていてもよい。

なお、ハードコート層と低屈折率層の間に他の樹脂層が設けられていてもよいし、また、低屈折率層より支持体から遠い側、例えば最表層、に防汚層が設けられていてもよい。

【0011】

(ハードコート層)

まず、本発明のハードコート層について以下に説明する。

ハードコート層は結合性、ハードコート性を付与するためのポリマー、および屈折率制御、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを主成分として形成される。この主成分にさらに目的に応じて、防眩性を付与するためのマット粒子が含有される。

また、本発明のハードコート層には、下記 (A) 及び (B) の多官能アクリレート系モノマーの重合硬化物が含有される。

(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマー

(B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー

【0012】

本発明で述べるアクリレート系モノマーとは、アクリロイル基を有するアクリレートモノマーと、メタアクリロイル基を有するメタアクリレートモノマーを指す。また本発明に記載する (メタ) アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートを指す。

また、本発明ではエチレンオキシドを「EO」、プロピレンオキシドを「PO」と略する。さらに、EOまたはPOのモル数を「n」で表示する。

【0013】

このうち (A) で定義される、上記オキシドを付加した多官能アクリレート系モノマーにおいて、EOまたはPOのn数としては、 $n=1\sim15$ が好ましく $n=1\sim10$ がより好ましく、 $n=1\sim6$ がさらに好ましく、 $n=1\sim3$ が特に好ましい (この時のnは平均値で表す。)。

具体的に以下のモノマー類があげられるがこれらによって限定されるものではない。

【0014】

A-1 EO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート ($n=1$)

A-2 EO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート ($n=1.5$)

A-3 EO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート ($n=2$)

A-4 EO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート ($n=6$)

- A-5 PO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート ($n=1$)
A-6 PO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-7 EO付加グリセリントリ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-8 PO付加グリセリントリ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-9 EO付加ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-10 PO付加ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-11 EO付加ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-12 PO付加ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート ($n=2$)
A-13 EO付加ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート ($n=1.5$)
A-14 EO付加ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート ($n=1$)
A-15 PO付加ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート ($n=1.5$)
A-16 PO付加ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート ($n=1$)
A-17 トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート

【0015】

これらのモノマー類は併用して用いられてもよい。

(A) としては、EO付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートが好ましい。また、上記具体例の中でも、A-1、A-2、A-10が特に好ましく用いられる。

【0016】

(B) で定義される、オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマーとは、何も付加処理をしない普通の多官能モノマーを指し、特に高硬度の放射線

硬化樹脂を作製するために当業界で一般的に知られた多官能アクリレート系モノマーを好ましく用いることができる。具体的には以下のモノマーがあげられるが、これによって限定されるものではない。

【0017】

- B-1 トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート
- B-2 トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、
- B-3 ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート
- B-4 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート
- B-5 ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート
- B-6 ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート
- B-7 ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート
- B-8 ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート
- B-9 ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート
- B-10 グリセリントリ (メタ) アクリレート
- B-11 1, 2, 3-シクロヘキサントラ (メタ) アクリレート

【0018】

これらの化合物類は併用して用いられてもよい。

これらの具体例の中でも、B-3、B-7、B-8が好ましい。また、B-7とB-8との混合物を用いることも好ましい。

【0019】

前記 (A) 及び (B) の多官能アクリレート系モノマーの総含有量は、含有層 (添加層) のバインダーポリマーの 3~100 質量%が好ましく、10~100 質量%がより好ましく、30~100 質量%が最も好ましい。また、前記多官能アクリレート系モノマーの (A) に対する (B) の好ましい混合比は、(A) : (B) = 5 : 95~95 : 5であり、より好ましくは (A) : (B) = 10 : 90~90 : 10、さらに好ましくは (A) : (B) = 20 : 80~80 : 20である。

また、ハードコート性を向上させるために、(A)、(B) の化合物は重合硬化後の弾性率が高い化合物であることが好ましい。

【0020】

本発明のハードコート層には必要により多官能アクリレート系モノマー類以外の化合物類を併用して含有してもよい。

【0021】

前記(A)、(B)の多官能アクリレート系化合物以外のバインダー構成物としては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。

【0022】

本発明に用いてもよい前記(A)、(B)以外のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロロヘキサンジアクリレート、)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、およびメタクリルアミドが挙げられる。上記化合物は2種以上併用してもよい。

【0023】

また、ハードコート層を高屈折率にするために、上記のモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

この高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これ

らのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0024】

また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入することができる。

架橋性官能基の例としては、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基等が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシラン等のような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応性を示さず、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0025】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、本発明に係る反射防止フィルムにおいては、少なくとも本発明の(A)、(B)の多官能アクリレート系モノマーを含むエチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することが好ましい。

【0026】

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステル、テトラメチル

チウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（159頁、発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されている。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651、184、907）等が挙げられる。

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

【0027】

なお、ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

【0028】

ハードコート層には、防眩性付与の目的で、後述の無機フィラー粒子より平均粒径が大きいマツト粒子を含有してもよい。また、マツト粒子の平均粒径は1～10 μ mであることが好ましく、1.5～7.0 μ mであることがより好ましい。

マツト粒子としては、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子等が挙げられる。上記マツト粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、TiO₂粒子、ZrO₂粒子等の無機化合物の粒子、架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかで

も架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子が好ましい。

マット粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。

また、異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。

上記マット粒子は、形成されたハードコート層中のマット粒子量が好ましくは $10 \sim 1500 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ となるようにハードコート層に含有される。

また、特に好ましい態様は、マット粒子として架橋メタクリル酸メチル粒子または架橋スチレン粒子を用い、ハードコート層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径のマット粒子が、該マット粒子全体の30～100%を占める態様である。粒子粒径は目的により使い分けられ、特に単分散粒子の場合は2～3種類併用することも多い。なお、マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。平均粒径はこの粒子数分布をもとにして算出する。

【0029】

ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて少なくとも1種の、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下の金属酸化物からなる無機フィラーが含有されることが好ましい。また、平均粒径の下限は、 $0.0001 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

ハードコート層に含まれる無機フィラーとしては、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン、およびケイ素のうちより選ばれる少なくとも1つの酸化物からなる無機フィラーであることが好ましい。

また、高屈折率マット粒子を用いた防眩性ハードコート層では、マット粒子とマット粒子以外の部分との屈折率差を大きくするために、層の屈折率を低めに保つためにケイ素の酸化物からなる無機フィラーを用いることも好ましい。

【0030】

ハードコート層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO、 SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フ

イラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さく散乱が生じないため、バインダーを構成するポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0031】

本発明の防眩性ハードコート層のバインダー、すなわちポリマーおよび無機フィラーを主成分とする混合物の合計の屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を前記範囲とするには、バインダーポリマー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。

また、本発明のハードコート層の膜厚は1～10 μm が好ましく、1.2～6 μm がより好ましい。

【0032】

本発明のハードコート層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等のない面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩性ハードコート層形成用の塗布組成物中に含有させて作製することが好ましい。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量で、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。

フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、スリーエム社製のフロラードFC-431等のパーフルオロアルキルスルホン酸アミド基含有ノニオン、大日本インキ社製のメガファックF-171、F-172、F-173、F-176PF等のパーフルオロアルキル基含有オリゴマー等が挙げられる。シリコン系の界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のオリゴマ

一等の各種の置換基で側鎖や主鎖の末端が変性されたポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0033】

本発明の反射防止フィルムでは、図1のように、フィルム強度向上の目的で防眩性ではない、いわゆる平滑なハードコート層を設けることも好ましく、通常透明支持体と防眩層の間に塗設される。

平滑なハードコート層に用いる素材は防眩性付与のためのマツト粒子を用いないこと以外は防眩性ハードコート層において挙げたものと同様であり、主としてバインダーポリマーと無機フィラーから形成される。

本発明の平滑なハードコート層では無機フィラーとしては強度および汎用性の点でシリカ、アルミナが好ましく、特にシリカが好ましい。また該無機フィラーは表面をシランカップリング処理されることが好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。平滑なハードコート層の膜厚は1～10 μ mが好ましく、1.2～6 μ mがより好ましい。

【0034】

(低屈折率層)

次に、本発明の低屈折率層について以下に説明する。

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.38～1.49であり、好ましくは1.38～1.44の範囲にある。

さらに、低屈折率層は下記式(1)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

【0035】

$$\text{式(1)} \quad m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$$

【0036】

式中、 m は正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、500～550nm

の範囲の値である。

なお、上記式(1)を満たすとは、上記波長の範囲において式(1)を満たす m (正の奇数、通常1である) が存在することを意味している。

【0037】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダー成分として、含フッ素ポリマーを含むことが好ましい。含フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03～0.15、水に対する接触角90～120°の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。

【0038】

低屈折率層に用いられる架橋性の含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル)トリエトキシシラン)等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素ポリマーが挙げられる。

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーの他、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報に開示されている。

【0039】

上記含フッ素ポリマーは、含フッ素モノマーのみを構成単位としてもよいが、含フッ素モノマーとフッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体であってもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0040】

また、含フッ素ポリマーには、防汚性を付与する目的でポリシロキサン構造が導入されていることが好ましい。ポリシロキサン構造の導入方法に制限はないが例えば特開平11-189621号、同11-228631号、特開2000-313709号に記載のごとくシリコーンマクロアゾ開始剤を用いてポリシロキサンプロック共重合成分を導入する方法、特開平2-251555号、同2-308806号に記載のごとくシリコーンマクロマーを用いてポリシロキサングラフト共重合成分を導入する方法が好ましい。これらのポリシロキサン成分は含フッ素ポリマー中の0.5～10質量%であることが好ましく、特に好ましくは1～5質量%である。

【0041】

防汚性付与に対しては上記以外にも反応性基含有ポリシロキサン（例えばKF-100T, X-22-169AS, KF-102, X-22-3701IE, X-22-164B, X-22-5002, X-22-173B, X-22-174D, X-22-167B, X-22-161AS（以上商品名、信越化学工業社製）、AK-5, AK-30, AK-32（以上商品名、東亜合成社製）、サイラプレーンFM0275, サイラプレーンFM0721（以上チッソ社製）等）を添加する手段も好ましい。この際これらのポリシロキサンは低屈折率層全固形分の0.5～10質量%の範囲で添加される

ことが好ましく、特に好ましくは 1～5 質量%である。

【0042】

また、本発明の低屈折率層には膜強度向上のための無機フィラーが好ましく用いられる。低屈折率層に用いられる無機フィラーとしては低屈折率のものが好ましく用いられ、好ましい無機フィラーは、シリカ、フッ化マグネシウムであり、特にシリカが好ましい。

該無機フィラーの平均粒径は 0.001～0.2 μm であることが好ましく、0.001～0.05 μm であることがより好ましい。フィラーの粒径はなるべく均一（単分散）であることが好ましい。

該無機フィラーの添加量は、低屈折率層の全質量の 5～90 質量%であることが好ましく、10～70 質量%であると更に好ましく、10～50 質量%が特に好ましい。

該無機フィラーは表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。該無機フィラーがシリカの場合はシランカップリング処理が特に有効である。

【0043】

（オルガノシラン化合物）

本発明のハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも 1 層には、オルガノシラン化合物の加水分解物／またはその部分縮合物、いわゆるゾル成分を含有することが耐擦傷性の点で好ましい。

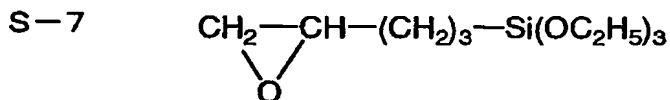
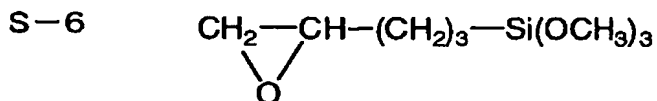
オルガノシラン化合物は特に限定されないが、例えば下記具体的化合物等が好ましく用いられる。

- S-1 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-2 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-3 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- S-4 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$



【0044】

【化1】



【0045】

オルガノシラン化合物の加水分解・縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができるが成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

溶媒はオルガノシランと触媒を溶解させるものが好ましい。また、オルガノシランと触媒を溶解した有機溶液は塗布液あるいは塗布液の一部として用いることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわないものが好ましい。

【0046】

上記有機溶媒のうち、アルコール類としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

【0047】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンな

どを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を混合して使用することもできる。

【0048】

オルガノシランの加水分解・縮合反応は、触媒の存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類等が挙げられるが、ゾル液の製造安定性やゾル液の保存安定性の点から、酸触媒（無機酸類、有機酸類）が好ましい。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数（ pK_a 値（25℃））が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

【0049】

加水分解・縮合反応は、通常、オルガノシランの加水分解性基1モルに対して0.3～2モル、好ましくは0.5～1モルの水を添加し、上記有機溶媒の存在下あるいは非存在下に、そして好ましくは触媒の存在下に、25～100℃で、攪拌することにより行われる。

加水分解性基がアルコキシドで触媒が有機酸の場合には、有機酸のカルボキシル基やスルホ基がプロトンを供給するため、水の添加量を減らすことができ、オルガノシランのアルコキシド基1モルに対する水の添加量は、0～2モル、好ましくは0～1.5モル、より好ましくは、0～1モル、特に好ましくは、0～0.5モルである。アルコールを溶媒に用いた場合には、実質的に水を添加しない

場合も好適である。

【0050】

触媒の使用量は、触媒が無機酸の場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、触媒が有機酸の場合には、水の添加量によって最適な使用量が異なるが、水を添加する場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、実質的に水を添加しない場合には、加水分解性基に対して1～500モル%、好ましくは10～200モル%であり、より好ましくは20～200モル%であり、更に好ましくは50～150モル%であり、特に好ましくは50～120モル%である。

反応は25～100℃で攪拌することにより行われるがオルガノシランの反応性により適宜温度調節されることが好ましい。

【0051】

オルガノシランのゾルの適宜な含有量は、添加する層によって異なり、ハードコート層の場合はマット粒子を除いた固形分の0.05～3質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましく、0.2～1.2質量%がさらに好ましい。また、低屈折率層の場合は含有層（添加層）の全固形分の0.1～50質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、2～15質量%が特に好ましい。オルガノシランの含有量を前記範囲の下限以上とすることにより、本発明の効果がより得られやすくなる。また、オルガノシランの含有量を前記範囲の上限以下とすることにより、屈折率が増加しすぎることなく、膜の形状・面状が良好となる。

【0052】

本発明の各層には前記オルガノシラン化合物のゾル以外に、オルガノシラン化合物そのものも好ましく用いられる。具体的化合物は前記オルガノシラン化合物例に記載の化合物S-1～S-7等が好ましく用いられる。好ましい含有量は含有層のマット粒子を除いた固形分の3～20質量%であり、5～15質量%がより好ましい。

【0053】

(透明支持体)

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フィルム社製TAC-TD80U、TD80UFなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、が好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

【0054】

トリアセチルセルロースは、単層または複数の層からなる。単層のトリアセチルセルロースは、特開平7-11055号公報等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作製され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、特開昭61-94725号公報、特公昭62-43846号公報等で開示されている、いわゆる共流延法により作製される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法で作製される。

【0055】

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジク

クロロメタンが代表的である。しかし地球環境や作業環境の観点から、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドーブを調整する場合には、以下に述べる特殊な溶解法が必須となる。

【0056】

第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ -75°C ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。

【0057】

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、 $0.2 \text{ MPa} \sim 30 \text{ MPa}$ の加圧下で $70 \sim 240^{\circ}\text{C}$ に加熱される（好ましくは $80 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ ）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、 -10

～50℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアセテートフィルムおよびその製造法については公開技報2001-1745号（発明協会）に記載されている。

【0058】

（無機フィラー）

前述したように、支持体上の各層に無機フィラーを添加することが膜強度向上の点において好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節されることが好ましい。本発明に使用する無機フィラー形状は特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状が分散性の観点から好ましい。

本発明における無機フィラーの使用方法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。

【0059】

本発明において、無機フィラーの凝集、沈降を抑制する目的で、分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤および、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、等を使用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いため好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機フィラー100質量部に対して、1質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機フィラーとを混合後、さらに加水分

解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。

ハードコート層および低屈折率層に適する無機フィラーについてはそれぞれ既に述べたとおりである。

【0060】

(用途)

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用することができる。この場合、十分に接着させるため、透明支持体上に含フッ素ポリマーを主体とする最外層を形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

鹼化処理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と反射防止フィルムの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が 40° 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは 30° 以下、特に好ましくは 20° 以下である。

【0061】

また、本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてもトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0062】

(反射防止フィルムの製造方法)

上記反射防止フィルムの各層は、塗布後に連続して放射線照射または熱硬化を行うことによって形成された硬化膜からなる層であることが好ましい。

具体的には、本発明の反射防止フィルムは以下の方法で製造することができるが、この方法に制限されない。

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。次に、防眩性ハードコート層を形成するための塗布液を、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書参照）等の方法により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥する。中でも、マイクログラビアコート法を用いることが特に好ましい。その後、光照射あるいは加熱して、ハードコート層を形成するためのモノマーを重合して硬化する。これによりハードコート層が形成される。

ここで、必要により、防眩性ハードコート層塗布の前に同様な方法で平滑なハードコート層塗布および硬化を行うことができる。

次に、同様にして低屈折率層を形成するための塗布液を防眩層上に塗布し、光照射あるいは加熱し低屈折率層が形成される。このようにして、本発明の反射防止フィルムが得られる。

【0063】

本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約10～100mm、好ましくは約20～50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された支持体の一方の側に、少なくともハードコート層乃至低屈折率層の内の少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することが好ましい。

【0064】

マイクログラビアコート法による塗工条件としては、グラビアロールに刻印されたグラビアパターンの線数は50～800本/インチが好ましく、100～300本/インチがより好ましく、グラビアパターンの深度は1～600 μm が好ましく、5～200 μm がより好ましく、グラビアロールの回転数は3～800rpmであることが好ましく、5～200rpmであることがより好ましく、支持体の搬送速度は0.5～100m/分であることが好ましく、1～50m/分がより好ましい。

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が3～55%、好ましくは4～45%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が2.4%以下、好ましくは2.2%以下である。

本発明の反射防止フィルムが上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0065】

《偏光板》

偏光板は、主に、偏向膜と該偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムとから構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚として用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

【0066】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いることができる。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は、特開2002-86554号公報に記載の方法により作製することができる。

【0067】

《ディスプレイ装置》

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極

管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

【0068】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、バーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オプティカリーコンペンセイテッドベンドセル（OCB）、エレクトリカリーコントロールドバイリフリンジェンス（ECB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0069】

VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97、Digest of Tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。

【0070】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensated Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0071】

ECBモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラーTF T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ」東レレサーチセンター発行（2001）などに記載されている。

【0072】

特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043号公報等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の表裏2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【0073】

【実施例】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】

（オルガノシランのゾル組成物aの調製）

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン161部、シュウ酸123部、エタノール415部を加え、混合したのち、70℃で5時間反応させた後、室温まで冷却しオルガノシランのゾル組成物aを得た。

【0075】

（平滑ハードコート層用塗布液Aの調製）

市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液（デソライトZ7526、JSR社製、固形分濃度72%、シリカ含率38%、平均粒径約20nm）347gをメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝50／50%の混合溶媒403gで希釈した。

【0076】

（防眩性ハードコート層用塗布液Aの調製）

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート#360）84 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）17 gと市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液（デソライトZ7526の溶剤組成変更品、JSR社製、固形分濃度約72%、固形分中SiO₂含率約38%、重合性モノマー、重合開始剤含有）163 gにメチルイソブチルケトン19.2 g、メチルエチルケトン27.1 gを加えた。更に、重合開始剤イルガキュア184（チバファインケミカルズ（株）製）を5.8 g添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。さらに、この溶液に平均粒径3.5 μ mの分級強化架橋ポリスチレン粒子（商品名：SXS-350H、綜研化学（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000 rpmで30分分散した分散液を52.2 g加え、次いで、平均粒径5 μ mの分級強化架橋ポリスチレン粒子（商品名：SXS-500H、綜研化学（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000 rpmで20分分散した分散液を57.1 g加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物aを6.6 gを加え、完成液とした。

上記混合液を孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Aを調製した。

【0077】

（防眩性ハードコート層用塗布液Bの調製）

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート#360）122 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）73.2 g、光重合開始剤イルガキュア184（チバファインケミカルズ（株）製）10.6 g、をメチルイソブチルケトン79.3 g、メチルエチルケトン31.6 gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。

さらにこの溶液に平均粒径3.5 μ mの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX

S-350H、綜研化学(株)製の30%メチルイソブチルケトン分散液48.0g(ポリトロン分散機10000rpmで30分分散)と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の架橋ポリスチレン粒子(商品名:SXS-500H、綜研化学(株)製の30%メチルイソブチルケトン分散液63.0g(ポリトロン分散機10000rpmで20分分散)を添加した。最後にオルガノシランのゾル組成物aを5.9g添加した後、ディスパーにて20分攪拌し、孔径 $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Bを調製した。

【0078】

(防眩性ハードコート層用塗布液Cの調製)

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#360)80g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)21gと市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7404、JSR社製、固形分濃度61%、固形分中ジルコニア含率68%、平均粒径約20nm、重合性モノマー、重合開始剤含有)327g、にメチルイソブチルケトン16.0g、メチルエチルケトン19.8gを加え、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.70であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $3\mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子(商品名:MXS-300、綜研化学(株)製の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を30.4g加え、次いで、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子(商品名:MXS-500、綜研化学(株)製の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した分散液を48.5g加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物aを9.8g添加した後、ディスパーにて20分攪拌し、孔径 $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Cを調製した。

【0079】

(防眩性ハードコート層用塗布液Dの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360(大阪有機化学工

業製) をアロニックスM-350 (東亜合成 (株) 製) (EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート、 $n \doteq 1$) に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Dを調製した

【0080】

(防眩性ハードコート層用塗布液Eの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360 (大阪有機化学工業製) をEO付加トリメチロールプロパントリアクリレート、 $n \doteq 6$ に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Eを調製した。

【0081】

(防眩性ハードコート層用塗布液Fの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360 (大阪有機化学工業製) をアロニックスM-320 (東亜合成 (株) 製) (PO付加トリメチロールプロパントリアクリレート、 $n \doteq 2$) に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Fを調製した。

【0082】

(防眩性ハードコート層用塗布液Gの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360 (大阪有機化学工業製) をEO付加ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、 $n = 2$) に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Gを調製した。

【0083】

(防眩性ハードコート層用塗布液Hの調製)

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート#360) 127 gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 76.4 gを加え、さらに重合開始剤イルガキュア184 (チバファインケミカルズ (株)) を10.8 g添加し、混合攪拌した。これにメチルイソブチルケトン60.0 g、メチルエチルケトン33.0 gを加え、攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子（商品名：MXS-500、綜研化学（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した分散液を102g加え、次いで、平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子（商品名：シーホスターKE-P250、日本触媒（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を95g加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物aを6.1g添加した後、ディスパーにて20分攪拌し、孔径 $30\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Hを調製した。

【0084】

（防眩性ハードコート層用塗布液Iの調製）

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート#360）66.5g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）18.5g、市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液（デソライトZ7404、JSR社製、固形分濃度61%、固形分中ジルコニア含率68%、平均粒径約20nm）260gをメチルイソブチルケトン56gメチルエチルケトン18gで希釈した。さらにシランカップリング剤KBM-5103（信越化学（株）製）28gを加えて混合した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子（商品名：MXS-300、綜研化学（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液42g（高速ディスパーにて10000rpmで30分攪拌、分散した液）、次いで平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子（商品名：シーホスターKE-P150、日本触媒（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液111g（高速ディスパーにて10000rpmで40分攪拌、分散した液）を加え、ディスパーで20分攪拌したあと孔径 $30\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液iを調製した。

【0085】

(防眩性ハードコート層用塗布液 J の調製)

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート # 360) 80 g、トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート # 295) 21 g と市販ジルコニア含有 UV 硬化型ハードコート液 (デソライト Z7404、JSR 社製、固形分濃度 61%、固形分中ジルコニア含率 68%、平均粒径約 20 nm、重合性モノマー、重合開始剤含有) 327 g、にメチルイソブチルケトン 16.0 g、メチルエチルケトン 19.8 g を加え、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.70 であった。

さらにこの溶液に平均粒径 3 μ m の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子 (商品名: MXS-300、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 10000 rpm で 30 分分散した分散液を 30.4 g 加え、次いで、平均粒径 5 μ m の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子 (商品名: MXS-500、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散した分散液を 48.5 g 加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物 a を 9.8 g 添加した後、ディスパーにて 20 分攪拌し、孔径 30 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 J を調製した。

【0086】

(防眩性ハードコート層用塗布液 I の調製)

防眩性ハードコート層用塗布液 A の EO 付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート # 360) をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) を 101 g に増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液 A と同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液 I を調製した。

【0087】

(防眩性ハードコート層用塗布液 K の調製)

防眩層用塗布液 B の EO 付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪

有機化学工業製ビスコート#360)をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)を195.2gに増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液Bと同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ロを調製した。

【0088】

(防眩性ハードコート層用塗布液ハの調製)

防眩層用塗布液CのEO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#360)をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)を101gに増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液Cと同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ハを調製した。

【0089】

(防眩性ハードコート層用塗布液ニの調製)

防眩性ハードコート層用塗布液HのEO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#360)をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)を203.4gに増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液Hと同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ニを調製した。

【0090】

(防眩性ハードコート性層用塗布液ホの調製)

防眩性ハードコート層用塗布液iのEO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#360)をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)を85gに増量した以外は防眩層用塗布液iと同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ホを調製した。

【0091】

(防眩性ハードコート層用塗布液への調製)

防眩層用塗布液JのEO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪

有機化学工業製ビスコート#360)をゼロにして、トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#295)を101gに増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液Jと同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液へを調製した。

【0092】

(低屈折率層用塗布液1の調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)150gにシリカゾル(MEK-ST、平均粒径15nm、固形分濃度30%、日産化学社製)14g、オルガノシランのゾル組成物a4.0gおよびメチルエチルケトン30g、シクロヘキサノン6.0gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液1を調製した。

【0093】

(低屈折率層用塗布液2の調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)150gにシリカゾル(MEK-STの粒径ちがい品、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学社製)14g、オルガノシランのゾル組成物a4.0gおよびメチルエチルケトン30g、シクロヘキサノン6.0gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液2を調製した。

【0094】

[実施例1]

平滑ハードコート層ア、防眩性ハードコート層A~J、イ~へ、低屈折率層1、2をそれぞれを以下のようにして塗布した。積層の組み合わせは表1に記載のとおりに行った。

(1) 平滑ハードコート層の塗設

厚さ80 μ mのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)をロール形態で巻き出して、上記の平滑ハードコート層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直

径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、120℃、2分で乾燥の後、酸素濃度0.1%以下の窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmの平滑ハードコート層を形成し、巻き取った。

【0095】

（2）防眩性ハードコート層の塗設

厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）をロール形態で巻き出すか、または、前記平滑ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記の防眩性ハードコート層用塗布液を線数180～140本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度5m/分の条件で塗布し、120℃で4分乾燥の後、窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μm～4.5μmの防眩性ハードコート層を形成し、巻き取った。

【0096】

（3）低屈折率層の塗設

上記平滑ハードコート層と防眩性ハードコート層、または防眩性ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、80℃で2分乾燥の後、さらに窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射し、140℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0097】

【表1】

試料番号	平滑ハートコート層 塗布液	防眩性ハートコート層 塗布液	低屈折率層塗布液
101 (本発明)	ア	A	1
102 (本発明)	ア	C	1
103 (本発明)	なし	A	1
104 (本発明)	なし	B	1
105 (本発明)	なし	C	1
106 (本発明)	なし	D	1
107 (本発明)	なし	E	1
108 (本発明)	なし	F	1
109 (本発明)	なし	G	1
110 (本発明)	なし	H	1
111 (本発明)	なし	i	1
112 (本発明)	なし	J	1
113 (比較例)	なし	イ	1
114 (比較例)	なし	ロ	1
115 (比較例)	なし	ハ	1
116 (比較例)	なし	ニ	1
117 (比較例)	なし	ホ	1
118 (比較例)	なし	ヘ	1
119 (本発明)	なし	A	2
120 (本発明)	なし	B	2
121 (本発明)	なし	C	2
122 (本発明)	なし	H	2
123 (本発明)	なし	i	2

【0098】

(反射防止膜の評価)

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

(1) 平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650 nm

mの平均反射率を用いた。

(2) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP (日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

(3) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にて

n = 5 の評価において傷が全く認められない : ○

n = 5 の評価において傷が1または2つ : △

n = 5 の評価において傷が3つ以上 : ×

(4) 接触角、指紋付着性評価

表面の耐汚染性の指標として、光学材料を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、水に対する接触角を測定した。またこのサンプル表面に指紋を付着させてから、それをクリーニングクロスで拭き取ったときの状態を観察して、以下のように指紋付着性を評価した。

指紋が完全に拭き取れる : ○

指紋がやや見える : △

指紋がほとんど拭き取れない : ×

【0099】

(5) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を25℃、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/minにて測定した値を用いた。

(6) 防眩性評価

作製した反射防止フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m²)を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

蛍光灯の輪郭が全くわからない : ◎

- 蛍光灯の輪郭がわずかにわかる : ○
蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる : △
蛍光灯がほとんどぼけない : ×

(7) ギラツキ評価

作成した反射防止フィルムにルーバーありの蛍光灯拡散光を映し、表面のギラツキを以下の基準で評価した。

- ほとんどギラツキが見られない : ○
わずかにギラツキがある : △
目で識別できるサイズのギラツキがある : ×

【0 1 0 0】

(8) スチールウール耐擦傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

試料調湿条件：2 5℃、6 0 % R H、2 時間以上。

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1 c m×1 c m）にスチールウール（日本スチールウール製、グレードNo. 0 0 0 0）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：1 3 c m。

こすり速度：1 3 c m／秒。

荷重：2 0 0 g／c m²。

先端部接触面積：1 c m×1 c m。

こすり回数：1 0 往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

- 非常に注意深く見ても、全く傷が見えない : ◎
非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える : ○
弱い傷が見える : ○△
中程度の傷が見える : △
一目見ただけで強い傷が見える : ×

【0 1 0 1】

(9) 水綿棒こすり耐性評価

ラビングテスターのこすり先端部に綿棒を固定し、平滑皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温 25℃で、試料と綿棒を 25℃の水に浸し、綿棒に 300g の荷重をかけて、こすり回数を変えてこすりテストを行った。こすり条件は以下のとおり。

こすり距離（片道）：1 cm。

こすり速度：約 2 往復／秒。

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数で、こすり耐性を以下のように評価した。

0～10 往復で膜剥がれ	:×
10～30 往復で膜剥がれ	:△×
30～50 往復で膜剥がれ	:△
50～100 往復で膜剥がれ	:○△
100～150 往復で膜剥がれ	:○
150 往復でも膜剥がれなし	:◎

(10) 中心線平均粗さ (Ra) 評価

作製した防眩性反射防止フィルムについて、小坂研究所（株）製の表面粗さ計 AY22 を用いて、中心線平均粗さ (Ra) の値を測定した。この中心線平均粗さ (Ra) の値は、高精細性モニターに対応する防眩性反射防止フィルムを開発する際の重要な指標となることがわかった。数値が小さいほど、高精細性対応であるといえる。

【0102】

(11) モヤ面状評価

作製した防眩性反射防止フィルムを 18×30 cm に切取り、裏側（低屈折率層と反対の面）を黒マジックインキで塗りつぶした試料について、低屈折率層側を蛍光灯で面状観察し、モヤ面状を以下の基準で評価した。

全面にわたって反射光が均質で、モヤが出ていない	:○
所々に弱くモヤ（斑）状の反射光ムラが見える	:△
全面にモヤ状の反射光ムラが見える	:×

【0103】

評価結果について記述する。前記試料中の本発明の試料において、指紋付着性は○で、防眩性は○～△の範囲に入っており、ギラツキは○であり、接触角は $100 \sim 103^\circ$ の範囲に入っていた。動摩擦係数は $0.07 \sim 0.1$ の範囲に入っており、好ましいものであった。反射防止性能と鉛筆硬度も防眩性反射防止フィルムに必要とされる性能レベルを越えていた。

その他の評価結果について表2に示す。

本発明の試料101～112、119～123は、比較例試料113～118に比べて、スチールウール耐擦傷性が優れていることが分かる。これらの結果は、モノマー成分として(B)のオキシド類を付加しない多官能アクリレート系化合物のみを使用する従来の構成に対して、(A)のEOもしくはPOを付加した多官能アクリレート系化合物を(B)モノマーと併用する本発明の構成の効果によることが明らかである。

次いで本発明試料105と、比較試料115のモヤ面状評価をおこなった結果、試料115は弱いモヤ状の反射光ムラが見られたが、105はモヤ状の反射光ムラがなく、綺麗な面状であった。

【0104】

【表 2】

試料番号	平均反射率 (%)	ヘイズ (%)	鉛筆硬度	スクラール 耐擦傷性	水綿棒 こすり	Ra (μm)
101 (本発明)	2.1	43	○	○	○	0.13
102 (本発明)	2.1	48	○	○	○	0.13
103 (本発明)	2.2	42	○	○	○	0.14
104 (本発明)	2.2	41	△	○	○	0.13
105 (本発明)	2.1	49	○	○	○	0.14
106 (本発明)	2.2	48	○	○	○	0.13
107 (本発明)	2.1	47	△	◎	○	0.13
108 (本発明)	2.1	48	○	○	○	0.13
109 (本発明)	2.2	48	○	○	○	0.13
110 (本発明)	2.3	23	△	○	○	0.12
111 (本発明)	2.1	53	○	○	○	0.11
112 (本発明)	2.2	43	△	○	○	0.13
113 (比較例)	2.2	43	○	△	○	0.13
114 (比較例)	2.1	42	△	△	○	0.13
115 (比較例)	2.2	49	○	△	○	0.13
116 (比較例)	2.3	24	△	△	○	0.13
117 (比較例)	2.1	53	○	×	○	0.11
118 (比較例)	2.2	44	△	△	○	0.13
119 (本発明)	2.2	42	△	◎	○	0.14
120 (本発明)	2.3	50	○	○	○	0.14
121 (本発明)	2.2	24	△	◎	○	0.14
122 (本発明)	2.3	43	○	◎	○	0.14
123 (本発明)	2.2	54	○	○	○	0.12

【0105】

次に、本発明の試料101～112、119～123のフィルムを用いて防眩性反射防止偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

さらに同様にして、上記本発明の試料を偏光子、透明支持体およびディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並び

に光散乱層からなる偏光板と組み合わせて液晶表示装置を作製して視認性を評価したところ、外光の映り込みがなく、優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた性能を有していた。

【0106】

(反射防止フィルムの鹼化処理)

前記、実施例1の試料101～123について、以下の処理を行った。

1. 5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、50℃に保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製した。

作製した反射防止フィルムを前記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、前記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。さらに反射防止フィルムを100℃で十分に乾燥させた。

このようにして作製した鹼化処理済み反射防止フィルムについて以下の評価をおこなった。

【0107】

(12) 鹼化処理による膜の剥がれの評価

100枚の反射防止フィルムを鹼化処理し、鹼化処理前と鹼化処理後における膜の剥がれの有無を目視で観察し、下記の3段階評価を行った。

100枚全てにおいて剥がれが全く認められなかったもの : ○

剥がれが認められたものが5枚以内のもの : △

剥がれが認められたものが5枚をこえたもの : ×

(13) 基盤目密着性の評価

偏光板用保護フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面において、カッターナイフで碁盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れ、日東電工(株)製のポリエステル粘着テープ(NO. 31B)を貼りつけて良く接着させたあと瞬時に剥がす密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。膜の剥がれの有無を目視で観察し、下記の3段階評価を行った。

100枚において剥がれが全く認められなかったもの : ○

剥がれが認められたものが2枚以内のもの : △

剥がれが認められたものが2枚をこえたもの : ×

【0108】

密着性評価評価をおこなった本発明の実施例1のいずれの試料においても、鹼化処理による膜の剥がれ、および基盤目密着の剥がれは、観察されなかった。

また、本発明の試料について、ハードコート層および低屈折率層とは支持体を挟んだ反対側面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの試料においても 40° から 30° の範囲に入っていた。

【0109】

[実施例2]

PVA (ポリビニルアルコール) フィルムをヨウ素 2.0 g/l、ヨウ化カリウム 4.0 g/l の水溶液に 25°C にて 240 秒浸漬し、さらにホウ酸 10 g/l の水溶液に 25°C にて 60 秒浸漬後、図2の形態のテンター延伸機に導入し、5.3 倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図2の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。 80°C 雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、 46° であった。ここで $|L1-L2|$ は 0.7 m、W は 0.7 m であり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 A_x-C_x は、次工程へ送られるフィルムの中心線 22 に対し 45° 傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

さらに、PVA (株) クラレ製 PVA-117H) 3% 水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム (株) 製フジタック (セルローストリアセート、レターデーション値 3.0 nm) と貼り合わせ、さらに 80°C で乾燥して有効幅 650 mm の偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し 45° 傾斜していた。この偏光板の 550 nm における透過率は 43.7%、偏光度は 99.97% であった。さらに切り取るべきフィルムの辺がウェブ状フィルムの長手方向に正確に平行になる向きにして 310×233 mm サイズに裁断したところ、91.5% の面積効率で辺に対して 45° 吸収軸が傾斜した

偏光板を得た。

次に、実施例 1 の本発明の試料 101～112、119～123 の鹼化処理したフィルムを上記偏光板と貼り合わせて防眩性反射防止フィルム付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0110】

[実施例 3]

上記実施例 2 の 45° 吸収軸が傾斜した偏光板作製の中の、「富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値 3.0 nm）」の代わりに実施例 1 の本発明の試料 101～112、119～123 の鹼化処理したフィルムを張り合わせて防眩性反射防止フィルム付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、実施例 2 と同様に、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0111】

[実施例 4]

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を、1.5 規定、 55°C の NaOH 水溶液中に 2 分間浸漬したあと中和、水洗してフィルムの裏面のトリアセチルセルロース面を鹼化処理し、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光膜の片面に接着した。さらに、上記と同様の条件で鹼化処理した $80\mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）を偏光膜のもう一方の面に接着して、偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型 TN 液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友 3M（株）製の D-BEF をバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映りこみが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0112】

[実施例 5]

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を貼りつけた透過型 TN 液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムに、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルム SA-12B、富士写真フイルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0113】

[実施例 6]

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

【0114】

[実施例 7]

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に $\lambda/4$ 板を張り合わせ、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示装置が得られた。

【0115】

【発明の効果】

本発明によれば（A）の EO もしくは PO を付加した多官能アクリレート系化合物を（B）モノマーと併用することにより十分な反射防止性能と防汚性を有しながら耐擦傷性が向上させることができ、塗布後フィルムのモヤ状面状故障を低減した反射防止フィルムを提供することができる。また、高い生産性で製造することができる反射防止フィルムの製造方法を提供することができる。さらに、視

認性の高い表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の反射防止フィルムの一実施形態を示す断面模式図である。

【図 2】 実施例 2 で使用したテンター延伸機を示す概略図である。

【符号の説明】

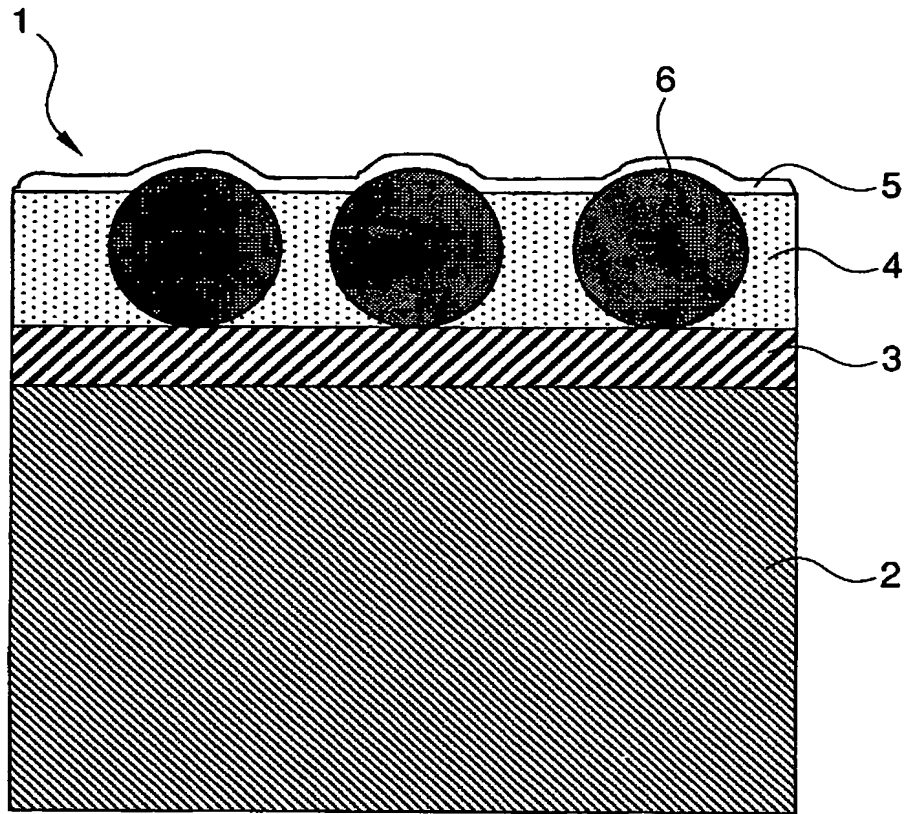
- 1 防眩性反射防止フィルム
 - 2 透明支持体
 - 3 平滑ハードコート層
 - 4 防眩性ハードコート層
 - 5 低屈折率層
 - 6 マット粒子
-
- (イ) フィルム導入方向
 - (ロ) 次工程へのフィルム搬送方向
 - (a) フィルムを導入する工程
 - (b) フィルムを延伸する工程
 - (c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程
- A 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：右）
- B 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置（左）
- C 1 フィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：左）
- C x フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：左）
- A y フィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：右）
- | L 1 - L 2 | 左右のフィルム保持手段の行程差
- W フィルムの延伸工程終端における実質幅
- θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角
- 2 1 導入側フィルムの中央線
 - 2 2 次工程に送られるフィルムの中央線

- 2 3 フィルム保持手段の軌跡（左）
- 2 4 フィルム保持手段の軌跡（右）
- 2 5 導入側フィルム
- 2 6 次工程に送られるフィルム
- 2 7、2 7' 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点
- 2 8、2 8' 左右のフィルム保持手段からの離脱点

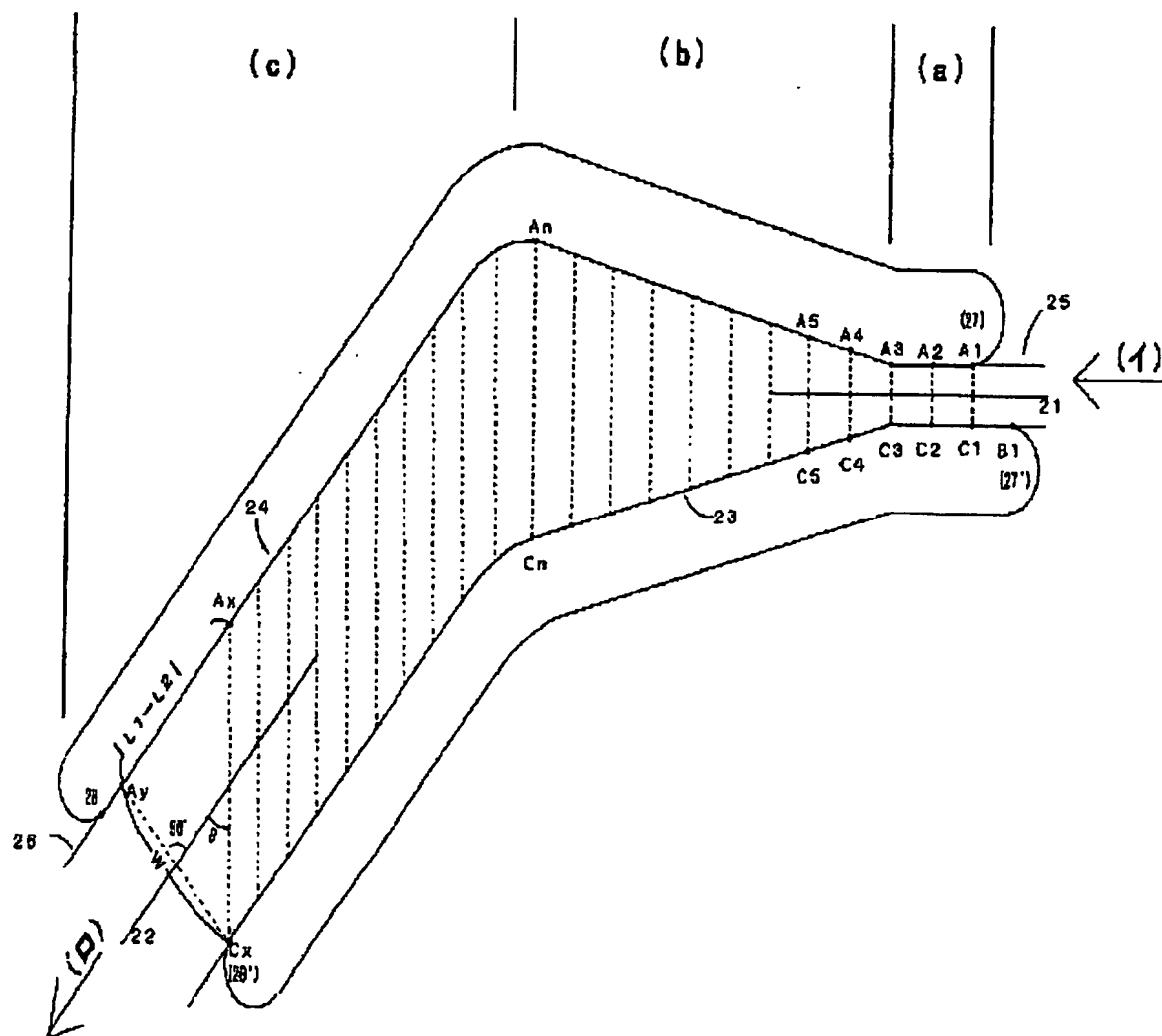
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な反射防止性能と防汚性を有しながら耐擦傷性が向上した反射防止フィルム、および生産性の高い該反射防止フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 透明支持体と低屈折率層の間に少なくとも1層のハードコート層を配置した反射防止フィルムにおいて、該ハードコート層が（A）エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマー、及び（B）オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー、を重合硬化した生成物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【選択図】 なし

特願 2003-013922

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月14日
新規登録
神奈川県南足柄市中沼210番地
富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.